

【 34 】

氏名	柴田正三 しば た しょう ぞう
学位の種類	理学博士
学位記番号	論理博第26号
学位授与の日付	昭和37年9月25日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) (1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトルによる金属の吸光光度定量)
論文調査委員	(主査) 教授 藤永太一郎 教授 後藤良造 教授 大杉治郎

論文内容の要旨

著者は各種金属イオンと水に難溶性の着色キレートを生成する1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)が、抽出比色試薬として有用であろうと考え、生成する金属キレートの構造、反応機構およびPANの諸性質などについて分析化学的な見地から詳細な研究を行なったものである。

主論文第1部では、各種金属イオンとPANの呈色反応を定性的に検討した結果として、マンガン、ニッケル、カドミウム、水銀、亜鉛、ガリウム、鉄、コバルト、ウラン、銅、パラジウム、バナジウム、タリウム(I)などが非常に鋭敏に反応して、水に難溶性の主として赤色系のキレートを沈殿することを確認し、これらのキレートが各種の有機溶剤に可溶性であることを見出している。

そこで、まず水銀、亜鉛、ガリウム、インジウム、鉄、マンガンについても最も適当な有機溶剤を検討し、それぞれの定量的な抽出pH範囲を求めている。その範囲は各金属によって異なった値を示し、pHの調節による相互の分離、定量が可能であることを明らかにしている。各金属の分子吸光係数は、マンガンの58,500を最高として、多くが現存の他方法に比しより高い値を与えている。このようにPANは、分離、濃縮が同時にできること、pHの調節、さらにマスク剤などの併用によって選択性がまし比色分析上貴重な役割を果すことが明らかにされている。

第2部ではウランの定量について検討している。その結果、ウラン(VI)-キレートは酸性、塩基性いずれの溶液中においても生成すること、クロロホルムで抽出する際、塩基性溶液中からはキレートの抽出が困難となるが、中性塩を添加すると容易に抽出し得ること、妨害金属の除去のためEDTAを添加した溶液中で分析を行なうには、溶液のpHを 10 ± 0.2 に保つ必要があること、などを明らかにしている。本法によって数ppm以下のウランが定量できるほか、再現性および感度がよく、かつEDTA、シアン化カリウムなどの添加によってほとんどの妨害金属をマスクできる点がすぐれているとしている。

第3部では、インジウムの定量について検討している。その結果、インジウムは酸性溶液中において赤色のキレートを生成し、このものはクロロホルムに容易に抽出され、 $560\text{m}\mu$ に最大吸収を示している。

この波長においてはベールの法則に従い、分子吸光係数は19,000で現存の方法中最高の感度を与えること、 $\text{In} : \text{PAN} = 1 : 2$ の組成のキレートであることなどを明らかにしている。

第4部では第1部の結果をもとにして、マンガン、イットリウム、カドミウム、ガリウム、鉄、水銀の詳細な分析条件について検討し、かつ生成するキレートの組成および反応機構について考察を加え、その結果として、pHの調節、抽出溶剤の選択、各種マスキング剤の添加、逆抽出法の使用、などの適当な組み合わせによって選択性が著しく増し、各種の試料中の目的金属の定量が容易となることを明らかにしている。

第5部では、希土類元素の定量について検討している。希土類金属イオンは、塩基性溶液中でキレートを生成しエーテルに溶けるが、ランタン、セリウム、スカンジウムのキレートは不安定であって、エーテル抽出の際はほとんど分解し、PANのみ有機層に移行する。プラセオジウムはいったん、エーテルに抽出された後徐々に分解する。ネオジウム以下の希土類キレートが安定であることを明らかにしている。これらキレートのエーテル溶液は、いずれも530および560 μm に最大吸収を持ち、いずれにおいてもベールの法則に従う。ネオジウムの分子吸光係数80,000を最高にいずれも既存の方法中最高の値を与えており、1ppm以下の定量が容易に可能であるとしている。

第6部では、PANの性質を明確に理解するためその吸収スペクトルを解析して、PANの解離型には酸性(H_2PAN^+)、中性(HPAN)、塩基性(PAN^-)の三つの型が存在することを確認したのち、酸解離定数を求めて、 $K_1=1.5 \times 10^{-2}$ 、 $K_2=6.3 \times 10^{-13}$ (いずれも $\mu=0.1$ 、 $t=15^\circ\text{C}$)なる値を提出している。さらに銅をとりあげてPANキレートの構造および反応機構などを考察し、その結果、水溶液中では1:1 [$\text{Cu}(\text{PAN})\text{Cl}$] および1:2 [$\text{Cu}(\text{PAN})_2$] の組成を有する二種のものが存在し、この際どちらが生ずるかは、両者の濃度比およびpHが重要な因子であることを明らかにしている。

参考論文第1部ではPAN、ネオトロンなどの有機試薬による金属、特に希元素金属の吸光光度法を利用する定量法について検討し、単に分析に利用するばかりでなく生成する金属キレートの構造、反応機構などについて詳細な検討を行なっている。

第2部では、3価のマンガンを用いる酸化滴定について検討している。すなわち、通常の酸化滴定法は塩素イオンが多量に存在する系では塩素イオンの酸化が伴わない利用しにくい。そこでより低い酸化電位を有するピロリン酸第二マンガンを合成してこのような系の分析法を開発している。

第3部では、塩酸酸性下の過マンガン酸滴定について検討し、5~6N塩酸溶液中でのその滴定を行ない、また $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系について、その誘発反応機構を推定している。

第4部では、微量の臭素、塩素の定量法を検討し、その方法を海水中の両元素の定量に応用している。

第5部では、8-ヒドロキシキナルジンによるインジウムの重量分析およびエタノールの存在下でウラン(VI)を光還元した後、ピロリン酸第二マンガンで滴定する方法を提出している。

論文審査の結果の要旨

著者は各種金属イオンと水に難溶性の着色キレートを生成する1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール(PAN)が、抽出比色試薬として有用であろうと考え、生成する金属キレートの構造、反応機構およびPANの諸性質などについて分析化学的な見地から詳細な研究を行なったものである。

主論文第1部では、各種金属イオンと PAN の呈色反応を定性的に検討した結果として、マンガン、ニッケル、カドミウム、水銀、亜鉛、ガリウム、鉄、コバルト、ウラン、銅、パラジウム、バナジウム、タリウム (I) などが非常に鋭敏に反応して、水に難溶性の主として赤色系のキレートを生ずることを確認し、これらのキレートが各種の有機溶剤に可溶性であることを見出している。

そこで、まず水銀、亜鉛、ガリウム、インジウム、鉄、マンガンについて最も適当な有機溶剤を検討し、それぞれの定量的な抽出 pH 範囲を求めているが、その範囲は各金属によって異なった値を示し、pH の調節による相互の分離、定量が可能であることを明らかにしている。各金属の分子吸光係数は、マンガンの 58,500 を最高として、多くが現存の他方法に比しより高い値を与えている。このように PAN は、分離、濃縮が同時にできること、pH の調節、さらにマスク剤などの併用によって選択性がまし比色分析上貴重な役割を果たすことが明らかにされている。

第2部ではウランの定量について検討している。その結果、ウラン(VI)-キレートは、酸性、塩基性いずれの溶液中においても生成すること、クロロホルムで抽出する際、塩基性溶液中からはキレートの抽出は困難となるが、中性塩を添加すると容易に抽出し得ること、妨害金属の除去のため EDTA を添加した溶液中で分析を行なうには、溶液の pH を 10 ± 0.2 に保つ必要があること、などを明らかにしている。本法によって数 ppm 以下のウランが定量できるほか、再現性および感度がよく、かつ EDTA、シアン化カリウムなどの添加によってほとんどの妨害金属をマスクできる点がすぐれているとしている。

第3部では、インジウムの定量について検討している。その結果、インジウムは酸性溶液中において赤色のキレートを生成し、このものはクロロホルムに容易に抽出され、 $560\text{m}\mu$ に最大吸収を示している。この波長においてはベールの法則に従い、分子吸光係数は 19,000 で現存の方法中最高の感度を与えること、 $\text{In} : \text{PAN} = 1 : 2$ の組成のキレートであることなどを明らかにしている。

第4部では第1部の結果をもとにして、マンガン、イットリウム、カドミウム、ガリウム、鉄、水銀の詳細な分析条件について検討し、かつ生成するキレートの組成および反応機構について考察を加え、その結果として、pH の調節、抽出溶剤の選択、各種マスク剤の添加、逆抽出法の使用などの適当な組み合わせによって選択性が著しく増し、各種の試料中の目的金属の定量が容易となることを明らかにしている。

第5部では、希土類元素の定量について検討している。希土類金属イオンは、塩基性溶液中でキレートを生成しエーテルに溶けるが、ランタン、セリウム、スカンジウムのキレートは不安定であって、エーテル抽出の際ほとんど分解し、PNA のみ有機層に移行する。プラセオジウムは一旦エーテルに抽出された後、徐々に分解する。ネオジウム以下の希土類キレートが安定であることを明らかにしている。これらキレートのエーテル溶液は、いずれも 530 および $560\text{m}\mu$ に最大吸収を持ち、いずれにおいてもベールの法則に従う。ネオジウムの分子吸光係数 80,000 を最高にいずれも既存の方法中最高の値を与えており、 1ppm 以下の定量が容易に可能であるとしている。

第6部では、PAN の性質を明確に理解するためその吸収スペクトルを解析して、PAN の解離型には酸性 (H_2PAN^+)、中性 (HPAN)、塩基性 (PAN^-) の三つの型が存在することを確認したのち、酸解離定数を求めて、 $K_1 = 15 \times 10^{-2}$ 、 $K_2 = 6.3 \times 10^{-13}$ (いずれも $\mu = 0.1$, $t = 15^\circ\text{C}$) なる値を提出している。さらに銅を

とりあげて PAN キレート の構造および反応機構などを考察し、その結果、水溶液中では $1:1[\text{Cu}(\text{PAN})\text{Cl}]$ および $1:2[\text{Cu}(\text{PAN})_2]$ の組成を有する二種のもので存在し、この際どちらが生ずるかは、両者の濃度比および pH が重要な因子であることを明らかにしている。

参考論文第 1 部では、PAN、ネオトロンなどの有機試薬による金属、特に希元素金属の吸光光度法を利用する定量法について検討し、単に分析に利用するばかりでなく生成する金属キレートの構造、反応機構などについて詳細な検討を行なっている。

第 2 部では、3 価のマンガンを用いる酸化滴定について検討している。すなわち、通常の酸化滴定法は塩素イオンが多量に存在する系では塩素イオンの酸化が伴わない利用しにくい。そこでより低い酸化電位を有するピロリン酸第二マンガンを合成してこのような系の分析法を開発している。

第 3 部では、塩酸酸性下の過マンガン酸滴定について検討し、5~6N 塩酸溶液中でのその滴定を行ない、また $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)-Cl}^-$ 系について、その誘発反応機構を推定している。

第 4 部では、微量の臭素、塩素の定量法を検討し、その方法を海水中の両元素の定量に応用している。

第 5 部では、8-ヒドロキシキナルジンによるインジウム の重量分析およびエタノールの存在下でウラン(VI) を光還元して後、ピロリン酸第二マンガンで滴定する方法を提出している。

要するに著者柴田正三は、各種金属の微量分析を行なうにあたり、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールなる着色キレート剤を導入し、十数種の金属について基礎的な検討を行ない、抽出比色法による高感度の定量法を確立するとともに、生成する金属キレートの構造、反応機構などについて重要な知見を加え、この分野に寄与するところが少なくない。

また主論文、参考論文を通じてこの分野に豊富な知識およびすぐれた研究能力をもっていることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。